

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-141656

⑮ Int. Cl.⁴
C 04 B 28/18識別記号 庁内整理番号
7059-4G

④ 公開 昭和61年(1986)6月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ケイ酸カルシウム成形体の製造法

⑰ 特 願 昭59-260868

⑱ 出 願 昭59(1984)12月12日

⑲ 発 明 者 久 保 田 和 雄 横須賀市桜が丘2-6-11
⑲ 発 明 者 高 橋 正 英 横浜市鶴見区下末吉6-16-7
⑲ 発 明 者 片 平 善 晴 横浜市鶴見区岸谷3-18-32
⑲ 出 願 人 ニチアス株式会社 東京都港区芝大門1丁目1番26号
⑲ 代 理 人 弁理士 板井 一 壠

明 細 書

1. 発明の名称

ケイ酸カルシウム成形体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ケイ酸質原料、石灰質原料および水を CaO/SiO_2 モル比が1.1~1.3になるような比率で混合して得られたスラリーを加圧下に攪拌しながら加熱して反応させることにより、ゾノトライトおよびCSHが4:6ないし7:3の重量比で存在し且つ沈降体積が450ml以上であるケイ酸カルシウム水和物結晶のスラリーを調製し、得られたケイ酸カルシウム水和物結晶スラリーに、該スラリー中のCSHに対して10~30重量%(但し SiO_2 換算量)のケイ酸質原料を添加し、更に必要に応じて補強用繊維を加えて脱水成形し、得られた成形物を、加圧水蒸気下で加熱して硬化させることを特徴とするケイ酸カルシウム成形体の製造法。

(2) 石灰質原料として、 CaO 結晶の大きさが 0.3μ 以下である生石灰を使用する特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ケイ酸カルシウム成形体、特に比重が約0.1以下の超軽量品であって強度や寸法精度にもすぐれたケイ酸カルシウム成形体を製造する方法に関するものである。

従来の技術

断熱材等に用いられる低比重の耐熱性成形体としてはケイ酸カルシウム成形体が代表的なものであり、これを製造する方法としては、ケイ酸質原料と石灰質原料とを補強用の石棉および多量の水とともに常圧下で加熱して反応させたのち成形し、次いでオートクレーブ中で蒸熱処理して硬化させる方法が早くから行われてきた。しかしながら、この製法によっては比重が約0.15以下の軽量品を製造するのは困難である。そこでより軽量なものの製造に適した製法として近年普及しつつあるケイ酸カルシウム成形体製造法は、ケイ酸質原料と石灰質原料を水と共にオートクレーブ中で加圧下に加熱してケイ酸カルシウム水和物結晶スラリーを調製し、これに少量の補強用繊維を混合したものを脱水成形して乾燥する方法(特公昭45-2577号、特公昭55-29952号、特公昭56-16101号等)であって、この方法により、比重が0.10~0.13程度の軽量品の製造が行われている。

上記軽量品製造法の変法として、ケイ酸質原料および石灰質原料を水中で加熱反応させて CaO/SiO_2 モル比が1以上の、トバモライトグループからなるケイ酸カルシウム水和物のスラリーを得、このスラリーに CaO/SiO_2 モル比が0.85~1になるようにケイ酸質原料を添加して脱水成形し、水蒸気養生する方法（特開昭58-130149号）もあり、この方法によれば、嵩密度0.1 g/cm³程度で耐熱性よいものが得られるとされている。

発明が解決しようとする問題点

ケイ酸カルシウム成形体は年々軽量化が進んでおり、すでに嵩密度0.1 g/cm³程度のもので商品化されているが、前述の製法によっては、更に軽量化したものを求める要望に答えることは難しい。その理由は、嵩密度が0.1 g/cm³以下の超軽量品を製造しようとする場合、次のような解決困難な問題点があるからである。

- (イ) 嵩密度を0.1 g/cm³以下にした場合、実用上必要な強度を確保することが難しい。
- (ロ) 脱水成形物またはケイ酸カルシウム成形体を乾燥する過程での収縮が大きくなるため製品の寸法精度が悪くなり易く、たとえばパイプカバーのように高い寸法精度を

灰質原料および多量の水をオートクレーブ中で攪拌しながら水熱反応させてケイ酸カルシウム水和物結晶スラリーを調製するが、この工程での原料の CaO/SiO_2 モル比は1.10~1.30と、 CaO 過剰にすることが必要である。また、スラリーを攪拌しながら行ういわゆる水熱反応は、圧力は12~20 Kg/cm²程度でよいが、ゾノトライトを充分生成させようとする場合よりはやや短時間の、1~3時間程度とする。沈降体積の大きいケイ酸カルシウム水和物を生成させるため、反応は少なくとも一時期、強力に攪拌しながら行なわせることが望ましい。ケイ酸質原料としては結晶質のもの、たとえばケイ石の、平均粒径5~15 μ 程度の微粉末を用いることが望ましいが、これに限定されるわけではない。石灰質原料としても任意のものを使用することができるが、特に好ましいのは、 CaO 結晶の大きさが0.3 μ 以下の生石灰である。なお、“ CaO 結晶の大きさが0.3 μ 以下の生石灰”とは、新鮮な破断面を走査型電子顕微鏡で観察したときに認められる粒状ないし粒子融着物状の微結晶粒の平均径（粒子が融着を起こしていると認められる場合はその形状から一次粒子の大きさを推定する）が0.3 μ 以下の微細なものである生石灰をいう。上記生石灰を消化する条件には特に制限がなく、

要求されるものの製造が難しい。

本発明の目的は、上述のような超軽量品製造における問題点を解決して、嵩密度0.1 g/cm³以下でも実用上充分な強度を持つケイ酸カルシウム成形体を容易に製造し得る方法を提供することにある。

問題点を解決するための手段

上記課題を解決するために本発明において採択された手段は、ケイ酸質原料、石灰質原料および水を CaO/SiO_2 モル比が1.10~1.30になるような比率で混合して得られたスラリーをオートクレーブ中で加圧下に攪拌しながら加熱して反応させることにより、ゾノトライトおよびCSHが4:6ないし6:4の重量比で混在し且つ沈降体積が450 ml以上であるケイ酸カルシウム水和物結晶のスラリーを調製し、得られたケイ酸カルシウム水和物結晶スラリーに、該スラリー中のCSHに対して10~30重量%（但し SiO_2 換算量）のケイ酸質原料を添加し、更に必要に応じて補強用繊維を加えて脱水成形し、得られた成形物を、加圧水蒸気下で加熱して硬化させることを特徴とする。

以下、本発明の製法について詳しく説明する。

本発明の製法においてはまず常法によりケイ酸質原料、石灰質原料により、約10~40倍量の水または熱水を用いて行えばよい。

以上の条件の選択により、第一段の水熱合成反応ではゾノトライトおよびCSHが4:6ないし7:3の重量比で混在し且つ沈降体積が450 ml以上であるケイ酸カルシウム水和物結晶のスラリーを調製する。なおゾノトライトおよびCSHが混在することはX線回折図の解析およびTGA（熱重量分析）における重量減の状況を検討することにより確認できる。すなわち、ゾノトライトはX線回折により存在を確認できるし、またTGAにおいて750℃付近で特徴的な重量減少を起こす。またCSHは、ゾノトライトと混在するときはX線回折で確認することは困難であるが、TGAにおいて100~600℃（特に100~400℃）で徐々に減量し、15%程度の重量減少を起こす。X線回折でゾノトライト以外のケイ酸カルシウム結晶が認められない場合のゾノトライトとCSHの定量は次のようにして行う。まず試料を100℃で恒量とし（炭酸化を防ぐため真空乾燥を行うことが望ましい）、次に700℃と900℃で各1時間加熱して700℃と900℃の間での重量減少 ΔW を測定し、次式によりゾノトライト量およびCSH量を算出する（但し ΔW_x は同じ

温度範囲において純ゾノトライトが起こす重量減少であって2.5%である)。

$$\text{ゾノトライト量 (\%)} = \Delta W \times 100 / \Delta W_x$$

$$\text{CSH量 (\%)} = 100 - (\Delta W \times 100 / \Delta W_x)$$

トバモライトが混在する場合は、純トバモライトを基準としてX線法でトバモライトを求める。ゾノトライトは上記方法で求め、残分をCSHとする。

上記第一段の反応によるゾノトライトの生成量が多すぎる場合は、成形後のオートクレーブ処理において膨張して亀裂を生じ易く、また同じ処理における反応生起量が少なくなるため、強度の低い製品しか得られない。

なお沈降体積とは、固形分濃度を2重量%に調整したスラリー500mlを内径50mmの500mlメスシリンダーに入れ、20℃で2時間静置したとき沈降したケイ酸カルシウム水和物の体積を意味し、この値を450ml以上にするとは、嵩密度が0.1 g/cm³以下の超軽量品を製造するために不可欠である。

次いで、得られたケイ酸カルシウム水和物結晶スラリーにケイ酸原料を添加する。添加量は、スラリー中のCSHに対して10~30重量% (但しSiO₂換算量) とする。この

実施例

以下実施例および比較例を示して本発明を説明する。

実施例 1~3

CaO結晶の大きさが0.3μ以下である生石灰を20倍量の熱水に投入し、攪拌しながら15分間消化した。次いでそこに平均粒径10μのケイ石粉末をCaO/SiO₂モル比が1.15になるように添加し、生石灰とケイ石との合計量に対する水量が30倍量になるように水を追加して均一なスラリーとしたのち、120rpmの攪拌機付オートクレーブ中で、温度197℃、圧力15 Kg/cm²で、2時間反応させた。この反応で形成されたケイ酸カルシウム水和物は、沈降体積が490mlで、ゾノトライト55%、CSH45%からなるものであった。

上記ケイ酸カルシウムのスラリーに、該スラリー中のCSHに対して18%のケイ石粉末 (SiO₂ 98%, 平均粒径10μ) を添加し、更に全固形分に対して3%のガラス繊維および3%のバルブを添加して均一化したのち、脱水プレスにより、成形圧を3段階に変えて成形した。得られた成形物は、オートクレーブ中で温度197℃、圧力15 Kg/cm²で、3時間反応させたのち、130℃で18時間乾燥した。

段階で使用するケイ酸原料は、最初に原料として用いたケイ酸原料と同じである必要はなく、ケイ藻土、シリカフラワー、ケイ石粉末など、種々のケイ酸物質を使用することができる。添加されたケイ酸は、成形後のオートクレーブ処理においてCSHと反応して新たなケイ酸カルシウムを生成し、それにより、すでに形成されていたゾノトライトとともに強固な骨格が形成されるのに貢献し、製品の強度と寸法精度を高めるが、この追添加ケイ酸の量が不十分な場合はもちろん、多すぎる場合も、成形後のオートクレーブ処理における変形は著しく、強度も低い製品となる。

ケイ酸原料を添加したケイ酸カルシウム水和物のスラリーは、更にバルブ、ガラス繊維、レーヨンスフ、石棉等の補強用繊維を加えて脱水成形する。このときの成形圧を調節することにより、製品の嵩密度は約0.05~0.70 g/cm³の範囲で、自由に変更することができる。得られた成形物をオートクレーブ中に移し、6~20 Kg/cm²程度の飽和水蒸気を供給して、成形物中のCSHがケイ酸と反応し硬化するまで (通常3~15時間を要する)、加熱する。硬化した成形物をオートクレーブから取出して乾燥すれば、目的とするケイ酸カルシウム成形体を得られる。

成形物の寸法変化および得られたケイ酸カルシウム成形体の性能値は第1表のとおりであった。

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3
嵩密度 (g/cm ³)	0.05	0.07	0.09
成形物寸法変化 (%)			
オートクレーブ処理時	-0.01	なし	0.01
乾燥時	なし	なし	なし
曲げ強さ (Kg/cm ²)	2.6	5.5	12.2
焼成による収縮 (%)	1.01	0.98	0.90

■ 焼成条件：1000℃、24時間

比較例 1

上記実施例で用いたのと同じ生石灰消化物とケイ石粉末をCaO/SiO₂モル比1.0で、実施例と同一条件で反応させた。この反応で形成されたケイ酸カルシウム水和物は、沈降体積380mlで、ゾノトライト50%、トバモライト35%、CSH15%からなるものであった。

上記ケイ酸カルシウムのスラリーに、全固形分に対して3

%のガラス繊維および3%のバルブを添加して均一化したのち、脱水プレスにより成形した。得られた成形物は、オートクレーブ中で温度197℃、圧力15 Kg/cm²で、3時間反応させたのち、130℃で18時間乾燥した。

成形物の寸法変化および得られたケイ酸カルシウム成形体の性能値を第2表に示す。但し製品には部分的に爆裂状の亀裂があり、曲げ強さはそのような亀裂のない部分を選んで測定した。

比較例 2

上記実施例で用いたのと同じ生石灰消化物とケイ石粉末をCaO/SiO₂モル比が1.15になるように配合し、生石灰とケイ石との合計量に対する水量が30倍量になるように水を追加して均一なスラリーとしたのち、120rpmの攪拌機付オートクレーブ中で、温度197℃、圧力15 Kg/cm²で、1時間反応させた。この反応で形成されたケイ酸カルシウム水和物は、沈降体積が350mlで、主としてトバモライトグループのケイ酸カルシウムからなるものであり、ゾノトライトは7%であった。

上記ケイ酸カルシウムのスラリーに、全CaO/SiO₂モル比が1.05になるように平均粒径10μmのケイ石粉末を

であった、嵩密度が0.10 g/cm³以下でしかも実用上十分な強度を有する超軽量ケイ酸カルシウム成形体を、成形後の形状変化もなく寸法精度のよい成形体として、確実かつ容易に製造することができる。したがって本発明は、ケイ酸カルシウム系断熱材の一層の軽量化とそれによる断熱性能の向上を可能にし、省エネルギーに貢献するところ大なるものである。

を添加し、更に全固形分に対して3%のガラス繊維および3%のバルブを添加して均一化したのち、脱水プレスにより成形した。得られた成形物は、オートクレーブ中で温度197℃、圧力15 Kg/cm²で、3時間反応させたのち、130℃で18時間乾燥した。

成形物の寸法変化および得られたケイ酸カルシウム成形体の性能値を第2表に示す。

第 2 表

	比較例 1	比較例 2
嵩密度 (g/cm ³)	0.10	0.13
成形物寸法変化 (%)		
オートクレーブ処理時	2.35	1.02
乾燥時	-0.06	-0.03
曲げ強さ (Kg/cm ²)	10.0	7.0
焼成による収縮率 (%)	0.94	1.22
■ 焼成条件：1000℃，24時間		

発明の効果

本発明の製法によれば、従来の製法によっては製造が至難